

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-074107

(43)Date of publication of application : 26.04.1984

(51)Int.Cl.

C08F 36/06

C08F 4/70

(21)Application number : 57-183749

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 21.10.1982

(72)Inventor : MAEHARA NOBUNORI

UTADA NORIBUMI

ODA YASUSHI

ASHITAKA HIDETOMO

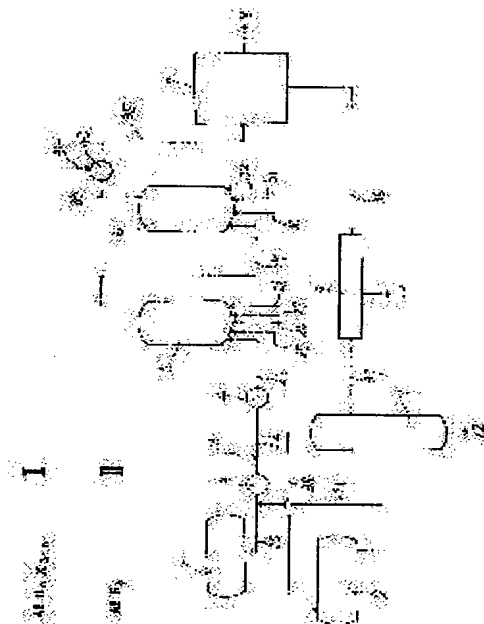
ISHIKAWA HIDEO

## (54) PRODUCTION OF REINFORCED POLYBUTADIENE RUBBER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled rubber of excellent properties, by completely removing carbon disulfide used as a component of a 1,2 polymerization catalyst.

CONSTITUTION: 1,3-Butadiene is mixed with an inert organic solvent. To this mixture a cis-1,4 polymerization catalyst comprising a Co compound and an organoaluminum compound of formula I (wherein R is a 1W6C alkyl or the like; X is a halogen; and n is 1.5W2) is added to form 1,4-polybutadiene (5). A 1,2- polymerization catalyst comprising carbon disulfide, a Co compound and an arganoaluminum compound of formula II is added to the above polymerization reaction mixture, and 1,3-butadiene is polymerized to obtain the final polybutadiene rubber having a boiling n-hexane-insoluble portion of 5W30wt% and a boiling n-hexane-soluble portion of 95W70wt% (6). After adding a polymerization short-stop, the



solid polybutadiene rubber is separated and recovered, and then the carbon disulfide is separated by distillation and/or adsorption to obtain the titled rubber substantially free from carbon disulfide.

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-63566

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>C 08 F 136/06  
2/00  
4/70  
6/06

識別記号

MPT  
MAK  
MFG  
MFT

庁内整理番号

8416-4J  
7107-4J  
8016-4J  
8016-4J

⑯公告 平成3年(1991)10月1日

発明の数 1 (全8頁)

⑰発明の名称 補強ポリブタジエンゴムの製造法

⑱特 願 昭57-183749

⑲公 開 昭59-74107

⑳出 願 昭57(1982)10月21日

㉑昭59(1984)4月26日

㉒発 明 者 前 原 信 則 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉒発 明 者 宇 多 田 紀 文 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉒発 明 者 小 田 泰 史 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
石油化学工場内

㉒発 明 者 芦 高 秀 知 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子  
研究所内

㉒発 明 者 石 川 英 雄 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 宇部興産株式会社  
東京本社内

㉓出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

㉔審 査 官 高 梨 操

㉕参 考 文 献 特開 昭58-109512 (JP, A) 特公 昭63-36324 (JP, B 2)

1

## ㉖特許請求の範囲

1 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、  
ついで1, 2重合する方法において、

(a) 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを混  
合し、

(b) 得られた1, 3-ブタジエンの不活性有機溶  
媒溶液中の水分の濃度を調節し、

(c) ついで、シス-1, 4重合触媒の一成分であ  
る一般式 $AlR_nX_{3-n}$

(ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フ  
エニル基またはシクロアルキル基であり、Xは  
ハロゲン原子であり、nは1.5~2の数字であ  
る)で表わされるハロゲン含有の有機アルミニ  
ウム化合物とシス-1, 4重合触媒の他の一成分  
であるコバルト化合物とを同時に添加する  
か、または、ハロゲン含有の有機アルミニウム  
化合物を添加後1分未満内にコバルト化合物を  
添加し、

2

得られた溶液を攪拌混合してシス-1, 4ポ  
リブタジエンを生成させ、

(d) 得られた重合反応混合液中に、コバルト化  
合物と一般式 $AlR_nX_{3-n}$

5 (ただし、Rは前記と同じである。)で表わさ  
れる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素と  
から得られる1, 2重合触媒を存在させて、  
1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰n-ヘキサ  
ン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶  
分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエン  
ゴムを生成させ、

(e) 得られた重合反応混合物に重合停止剤を添加  
した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分  
離取得し、

15 (f) 残部の未反応の1, 3-ブタジエン、不活性  
有機溶媒および二硫化炭素を含有する混合物か  
ら、蒸留によつて1, 3-ブタジエンと不活性  
有機溶媒とを留分として取得するとともに、吸

着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理  
 によって二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素  
 を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不  
 活性有機溶媒とを前記の(a)工程に循環させる、  
 ことを特徴とする補強ポリブタジエンゴムの製造  
 法。

#### 発明の詳細な説明

この発明は、沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重  
 量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%と  
 かなる補強ポリブタジエンゴムの製造法に關する  
 ものである。

1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合触媒の  
 存在下に重合して得られるシス-1, 4ポリブ  
 タジエンは、タイヤその他のゴム製品の原料として  
 大量に製造されている。シス-1, 4ポリブタジ  
 エンから得られたゴム製品の物理的性質が、特に  
 反発弾性の良いこと、発熱量の小さいこと、耐摩  
 耗性の優れていることなどの点で天然ゴムからの  
 製品よりも優れていることが、シス-1, 4ポリ  
 ブタジエンの大量に使用されている理由の一つで  
 ある。しかしながら、シス-1, 4ポリブタジ  
 エンは、これから得られたゴム製品の引裂強度が小  
 さく、耐屈曲亀裂成長特性が小さいという欠点を  
 有している。

このシス-1, 4ポリブタジエンの有する欠点  
 を改良したポリブタジエンゴムとして、1, 3-  
 ブタジエンをシス-1, 4重合触媒の存在下に重  
 合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させ、  
 続いて1, 2重合触媒の存在下に1, 3-ブタジ  
 エンを重合することによって得られる新規なポリ  
 ブタジエンが提案された(特公昭49-17666号公  
 報)。

上記公報には、加硫すると引裂強度が大きく耐  
 屈曲亀裂成長特性が優れたポリブタジエンの製造  
 実験例が記載されている。

しかし、上記公報に記載されているポリブタジ  
 エンの製造法は、1, 2重合触媒の一成分として  
 二硫化炭素を用い、この二硫化炭素を1, 2重合  
 槽に添加する方法であり、二硫化炭素は重合反応  
 終了後1, 3-ブタジエンや不活性有機溶媒と、  
 特に1, 3-ブタジエンと、蒸留によつては完全  
 に分離することが困難であり、二硫化炭素の取扱  
 いがむづかしく、そのため前記ポリブタジエンの  
 製造を実用化することが困難であつた。

そこで、この発明者らは、上記の優れた物性を  
 有するポリブタジエンゴムの連続的な製造法を提  
 供することを目的として鋭意研究した結果、この  
 発明を完成した。

すなわち、この発明は、不活性有機溶媒中で  
 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、つい  
 で1, 2重合する方法において、

(a) 1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを混  
 合し、

(b) 得られた1, 3-ブタジエンの不活性有機溶  
 媒溶液中の水分の濃度を調節し、

(c) ついで、シス-1, 4重合触媒の一成分であ  
 る一般式 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$

(ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フ  
 エニル基またはシクロアルキル基であり、Xは  
 ハロゲン原子であり、nは1.5~2の数字であ  
 る)で表わされるハロゲン含有の有機アルミニ  
 ウム化合物とシス-1, 4重合触媒の他の一成  
 分であるコバルト化合物とを添加し、

得られた溶液を攪拌混合してシス-1, 4ポリ  
 ブタジエンを生成させ、

(d) 得られた重合反応混合液中に、コバルト化  
 物と一般式 $\text{AlR}_3$

(ただし、Rは前記と同じである。)で表わさ  
 れる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素と  
 から得られる1, 2重合触媒を存在させて、  
 1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰n-ヘキサ  
 ン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶  
 分95~70重量%とかなる最終ポリブタジ  
 エンゴムを生成させ、

(e) 得られた重合反応混合物に重合停止剤を添  
 加した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分  
 離取得し、

(f) 残部の未反応の1, 3-ブタジエン、不活性  
 有機溶媒および二硫化炭素を含有する混合物か  
 ら、蒸留によつて1, 3-ブタジエンと不活性  
 有機溶媒とを留分として取得するとともに、吸  
 着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理  
 によつて二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素  
 を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不  
 活性有機溶媒とを前記の(a)工程に循環させる、  
 ことを特徴とする補強ポリブタジエンゴムの製造  
 法に關するものである。

この発明の方法においては、最初の(a)工程にお

5

いて、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを、好ましくは1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との合計量に対する1, 3-ブタジエンの割合が3重量%以上、特に3~40重量%の範囲となるように混合する。

前記の不活性有機溶媒としては、シス-1, 4ポリブタジエンを溶解しうる有機溶媒であれば特に制限はないが、ベンゼン、トルエン、キリレンなどの芳香族炭化水素、n-ヘプタン、n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環族炭化水素、およびそれらのハロゲン化物、例えば塩化メチレン、クロルベンゼンなどが挙げられる。

この発明の方法においては、(b)工程において、前述のようにして得られた混合液中の水分の濃度を調節する。この発明の方法において、混合液中に既に所定量の水が存在する場合には次の(c)工程に移ることができる。水分は、混合液1ℓ中に0.5~5ミリモルの濃度で含有されることが好ましい。水分の濃度を調節する方法としては、それ自体公知の方法が採用できる。

この発明の方法においては、1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との混合液中の水分の濃度を調節した後、好ましくは混合液を10℃以下に冷却した後、(c)工程において、前記の一般式 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物およびコバルト化合物を添加し、得られた溶液を攪拌混合し1, 3-ブタジエンを重合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させる。この発明の方法においては、重合系にハロゲン含有の有機アルミニウム化合物およびコバルト化合物を添加する前に、前述のようにして、あらかじめ水分の濃度を調節しておくことが必要であり、これによつて1, 3-ブタジエンを重合して高収率でシス-1, 4ポリブタジエンを得ることができるのである。

シス-1, 4重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどを挙げることができる。

シス-1, 4重合触媒の他の一成分であるコバ

6

ルト化合物は、使用する不活性有機溶媒に可溶なものであればどのようなものでもよい。例えば、このようなコバルト化合物としては、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナートなどのコバルトのβ-ジケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のようなコバルトのβ-ケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどの炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、塩化コバルトピリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げることができる。

この発明の方法において、シス-1, 4重合触媒の使用量は、1, 3-ブタジエン1モルに対して、ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物が0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル、コバルト化合物が0.001ミリモル以上、特に0.005ミリモル以上であることが好ましい。また、コバルト化合物に対するハロゲン含有の有機アルミニウム化合物のモル比(Al/Co)は5以上、特に15以上であることが好ましい。

この発明の方法においてシス重合の重合温度は、-20~80℃、特に5~50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間(シス重合槽内での平均滞留時間)は触媒濃度、モノマー濃度、重合温度などによつて異なるが通常10分~10時間の範囲が好ましい。また、シス重合はシス重合槽内にて溶液を攪拌混合して行なう。シス重合に用いる重合槽としては、高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば、特公昭40-2645号公報に記載されている装置を用いることができる。

前記のシス重合は、シス-1, 4構造含有率90%以上、特に95%以上で、トルエン30℃の固有粘度 $[\eta]_{\text{トルエン}}^{30^\circ\text{C}}$ が1.5~8、特に1.5~5であるシス-1, 4ポリブタジエンが生成するように行なうのが好ましい。 $[\eta]_{\text{トルエン}}^{30^\circ\text{C}}$ を適当な値にするために、公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン、アレンなどの非共役ジエン類、またはブテン-1のようなα-オレフィンを使用することができる。また、シス重合時のゲルの生成を抑制するために公知のゲル防止剤を使用することもできる。

この発明の方法においては、(d)工程において、前記の(c)工程：シス重合工程で得られた重合反応混合液中に、コバルト化合物と一般式 $\text{AlR}_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素とから得られる1, 2重合触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰 $n$ -ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終ポリブタジエンゴムを生成させる。

1, 2重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式 $\text{AlR}_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを挙げる事ができる。

1, 2重合触媒のコバルト成分としては、前記のシス-1, 4重合触媒の一成分であるコバルト化合物として挙げられたものと同じものが挙げられる。

1, 2重合触媒の一成分である二硫化炭素は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。

1, 2重合触媒の使用量は、触媒各成分の種類および組合せ、並びに重合条件によつて相違するが、1, 3-ブタジエン1モル当り、コバルト化合物が0.005ミリモル以上、特に0.01~5ミリモル、有機アルミニウム化合物が0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル、二硫化炭素が0.001ミリモル以上、特に0.01~10ミリモルであることが好ましい。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト化合物と1, 2重合触媒のコバルト化合物とが同一である場合には、シス重合時に、1, 2重合にも必要な量のコバルト化合物を合わせて添加し、1, 2重合時には有機アルミニウム化合物を添加するだけにする条件を選ぶこともできる。

この発明の方法において、1, 2重合の重合温度は、-20~80℃、特に5~50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれかでもよく、重合時間は10分~10時間の範囲が好ましい。また、

1, 2重合は1, 2重合槽にて、溶液を攪拌混合して行なう。1, 2重合に用いる重合槽としては、1, 2重合中に重合反応混合物がさらに高粘度となり、ポリマーが重合槽内に付着しやすいの

で、特公昭40-2645号公報に記載されているような掻取り部材を備えた重合槽を用いることが好ましい。

1, 2重合の際、重合系における1, 3-ブタジエンの濃度は3~35重量%であることが好ましい。

この発明の方法においては、(e)工程において、前記の(d)工程：1, 2重合工程で得られたポリブタジエンゴム、未反応の1, 3-ブタジエン、二硫化炭素、コバルト化合物、有機アルミニウム化合物および不活性有機溶媒を含有する重合反応混合物を、好ましくは重合停止槽に供給し、この重合反応混合物に、重合停止剤を添加して重合を停止した後、固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得する。

前記の重合停止剤としては、前述の一般式 $\text{AlR}_3\text{X}_{3-n}$ で表わされるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物および一般式 $\text{AlR}_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と反応する化合物であればよく、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール、水、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、モノエタノールアミンやアンモニア、トリス(ノニルフエニル)ホスファイトのような亜リン酸エステルあるいは塩化水素ガスなどが挙げられる。特に好ましい重合停止剤としては、亜リン酸エステルが挙げられる。これらは、単独で重合反応混合物に添加してもよく、水、アルコールや不活性有機溶媒に混合して添加してもよい。

1, 3-ブタジエンの重合を停止した後、重合反応混合物にメタノールなどの沈澱剤を加えるか、あるいはフラッシュ(水蒸気を吹きこむかあるいは吹きこまずして揮発分を蒸発除去する。)し固形分である重合体を析出させ、分離乾燥してポリブタジエンゴムを得ることができる。このポリブタジエンゴムには、1, 3-ブタジエンの重合を停止した後の重合反応混合物あるいはポリブタジエンゴムのスラリーなどに老化防止剤を添加する方法などによつて、老化防止剤を配合することが好ましい。

この発明の方法によつて得られるポリブタジエンゴムは、沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分が5~30重量%であり、沸騰 $n$ -ヘキサン可溶分95~70重量%であり、沸騰 $n$ -ヘキサン不溶分の融点が180~

215°Cである。

この発明の方法においては、(f)工程において、重合反応混合物から固形分であるポリブタジエンゴムを分離取得した残部の、未反応の1, 3-ブタジエン、不活性有機溶媒および二硫化炭素を含有する混合物（通常回収溶剤といわれる）から、蒸留によつて1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを留分として取得し、一方二硫化炭素の吸着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理の処理によつて、二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを回収する。

前記の3成分を含有する混合物から、アミノ基含有イオン交換樹脂のような塩基性陰イオン交換樹脂を用いる吸着分離処理によつて二硫化炭素を分離除去するが、あるいは、二硫化炭素と反応して、不活性有機溶媒に不溶な付加物、水溶性の付加物、あるいは1, 3-ブタジエンおよび不活性有機溶媒よりも明らかに高い沸点を有する付加物を形成する窒素含有化合物を二硫化炭素と反応させ、生成した付加物を溶液からそれ自体公知の方法で分離する二硫化炭素付加物分離処理によつて二硫化炭素を分離除去した後、蒸留によつて、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを留分として回収することができる。

また、前記の3成分を含有する混合物から、蒸留によつて、前記の3成分を留分として回収し、この留分から、前述の吸着分離あるいは二硫化炭素付加物分離処理によつて二硫化炭素を分離除去することによつても、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを回収することができる。

または、前記の3成分を含有する混合物から、蒸留によつて、二硫化炭素を含有する1, 3-ブタジエンを留分として、二硫化炭素を実質的に含有しない不活性有機溶媒を釜残として取得し、前記の留分から、前述の吸着分離あるいは二硫化炭素付加物分離処理によつて二硫化炭素を分離除去し、一方、前記の釜残から蒸留によつて不活性有機溶媒を留分として取得することによつても、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とを回収することができる。

前記の塩基性陰イオン交換樹脂を用いる二硫化

炭素の吸着分離処理は、バッチ法で行なつてもよく、あるいは流通法で行なつてもよく、5~60°Cで1~60分間（滞留時間）行なうことが好ましい。前記の塩基性陰イオン交換樹脂としては、一般に市販されているアンバーライトIR-45、ダイヤイオンWA-21、ダウエツクス3、デューライトA-7などの弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いることができる。バッチ法で処理する場合には、塩基性陰イオン交換樹脂の量は処理する溶液100容量部当り0.1~10容量部が好ましい。また、流通法で処理する場合には、空間速度（Space Velocity）〔1時間当りの流通量（ $\text{ml/hr}$ ）を充填剤の体積（ $\text{ml}$ ）で除いた値で通常単位を付さないで示される〕は2~15が好ましい。塩基性陰イオン交換樹脂は処理前に不活性有機溶媒で膨潤させるのが好ましい。また、弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いて二硫化炭素を除去する際に、微量の $\text{H}_2\text{S}$ が副生するので、弱塩基性陰イオン交換樹脂で処理した液をさらに水洗するか、あるいはダイヤイオンPA-316のような強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて $\text{H}_2\text{S}$ を除くのが好ましい。

また、前記の二硫化炭素付加物分離処理は、処理する溶液中に、該溶液中に含有される二硫化炭素1モルに対して1~20モルの窒素含有化合物を添加し、5~60°Cで5~120分間攪拌混合して二硫化炭素と窒素含有化合物とを反応させた後、反応生成物を溶液から分離して行なうことが好ましい。前記の反応生成物を含む溶液を水洗、蒸留、戸過あるいは遠心分離などとして、溶液から二硫化炭素と窒素含有化合物との反応生成物を分離すればよい。前記の窒素含有化合物としては、メラミン、グアニジン、エチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 12-ドデカメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジエチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ラウロアミン、ジ-*n*-ブチルアミンなどの脂肪族アミン：アニリン、2, 4-ジアミノフェノール、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、2, 4'-ジアミノジフェニルメタン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、3, 5-ジアミノ安息香酸、*p*-ジアミノアゾベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、ベンジ

## 11

ジン、3, 3-ジアミノベンジン、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、p, p'-ジアミノジフェニルオキサイド、ピペリジン、ベンジルアミンなどの芳香族アミン、シクロヘキシルアミン、シクロペンチルアミンなどの脂環族アミンなどが挙げられる。

前記した方法により回収された二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒は、前記の(a)工程に循環することができる。

上記のようにして循環された二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とは、補充の新しい1, 3-ブタジエンと混合して使用される。

また、二硫化炭素を吸着した塩基性陰イオン交換樹脂は酸洗浄、ついでアルカリ洗浄によつて二硫化炭素の回収と塩基性陰イオン交換樹脂の再生をすることができ、回収した二硫化炭素は精製した後、前記の(f)工程に循環することができる。

以下、この発明の方法を実施するさいに不活性有機溶媒としてベンゼンのような1, 3-ブタジエンの沸点より高い沸点を有する不活性有機溶媒を用いた一態様を示す第1図のフローシートを用いて、この発明をさらに説明する。ただし、この発明の範囲は以下の記載に限定されるものではない。

第1図において、フレッシュ1, 3-ブタジエンタンク1から導管20により送入された1, 3-ブタジエンと、精製された回収溶剤タンク2から導管21により送入された精製された回収溶剤(1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒との混合物)とが混合機3にて混合される。得られた1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液は導管22を経て混合機4に導かれる。1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液には、導管23から適当量の水が供給される。混合機4において1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液と水とは均一に混合された後、導管24を経てシス-1, 4重合反応槽5に供給される。また、前記シス-1, 4重合反応槽5には、導管25からハロゲン含有の有機アルミニウム化合物が、導管26からシクロオクタジエンのような分子量調節剤が、導管27からジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネートのようなゲル防止剤が、導管28からコバルト化合物がそれぞれ供

## 12

給される。シス-1, 4重合反応槽5では、溶液を攪拌混合してシス-1, 4ポリブタジエンを生成させる。

シス-1, 4重合反応槽5で得られた重合反応5 混合液は、導管29を経て1, 2重合反応槽6に供給される。また、前記1, 2重合反応槽6には、導管30からコバルト化合物が、導管31から一般式 $\text{AIR}_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物が、導管32から二硫化炭素がそれぞれ供給10 される(図面には示していないが、一般式 $\text{AIR}_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物およびあるいは二硫化炭素は導管29中に供給してもよい)。これらコバルト化合物と一般式 $\text{AIR}_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得15 られる1, 2重合触媒の存在下に、混合物を攪拌して1, 3-ブタジエンを重合し、沸騰n-ヘキサン不溶分5~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分95~70重量%とからなる最終補給ポリブタジエンゴムを生成させる。1, 2重合反応槽6中で1, 3-ブタジエンを重合するさいに、不活性有機溶媒に不溶なポリマーが析出してき、かつ重合20 反応混合物が高粘度となるため、1, 2重合反応槽としては掻取り部材を備えた攪拌機付きの重合反応槽が好適に使用される。

1, 2重合反応槽6で得られた重合反応混合物25 は、導管39を経て重合停止槽40に供給される。一方、前記の重合反応混合物には重合停止槽40において導管34から重合停止剤を供給して1, 3-ブタジエンの重合を停止する。重合を停止された混合物は導管35を経て補強ポリブタジエンゴム分離装置7に供給され、重合反応混合物から、固形分である補強ポリブタジエンゴム8と、未反応の1, 3-ブタジエン、不活性有機溶媒および二硫化炭素を含有する液体の混合物とが35 分離される。

補強ポリブタジエンゴム分離装置7によつて固形分である補強ポリブタジエンゴム8を分離した残部の前記の液体の混合物は、導管36を経て二硫化炭素の吸着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理の処理器9に供給される。前記の処理器9によつて、前記の液体の混合物から、二硫化炭素10が分離除去される。

二硫化炭素の吸着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理などの処理器9によつて二硫化炭



13

素を除去された1, 3-ブタジエンおよび不活性有機溶媒を含有する液体の混合物は、導管37を経て蒸留装置11(1つの蒸留塔でもよく、2つの蒸留塔でもよい)に供給される。蒸留装置11によつて、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒とが分離され、これらは導管38を経て、精製された回収溶剤タンク2に供給される。また、蒸留装置11から高沸点物12が分離除去される。

この発明の方法によると、最終ゴム製品にしたときに優れた物性を示す補強ポリブタジエンゴムを連続的に製造することができる。

次に実施例を示す。実施例の記載において、補強ポリブタジエンゴムの沸騰n-ヘキサン不溶分は、2gの補強ポリブタジエンゴムを200mlのn-ヘキサンに室温で大部分を溶解させた後、不溶分を4時間ソクスレー抽出器によつて抽出し、抽出残部を真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、沸騰n-ヘキサン可溶分は、上記のようにして得られたn-ヘキサン溶解分およびソクスレー抽出器による抽出分からn-ヘキサンを蒸発除去した後、真空乾燥し、その重量を精秤して求めたものである。また、補強ポリブタジエンゴムのn-ヘキサン可溶分およびシス-1, 4重合後のポリブタジエンのシス-1, 4構造含有率は赤外吸収スペクトル(IR)により測定し、n-ヘキサン不溶分の1, 2-構造含有率は核磁気共鳴スペクトル(NMR)により測定し、n-ヘキサン不溶分の融点は自記差動熱量計(DSC)による吸熱曲線のピーク温度により決定した。

また、補給ポリブタジエンゴムのn-ヘキサン可溶分およびシス-1, 4重合後のポリブタジエンの極限粘度 $[\eta]$ については30°C、トルエン中で測定した値であり、補強ポリブタジエンゴムのn-ヘキサン不溶分の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ については、135°C、テトラリン中で測定した値である。

また、溶液中の二硫化炭素の含有量は、炎光度検出器を持つガスクロマトグラフィーを使用し、充填剤としてクロモソルブ102を用いて測定し、算出した。

#### 実施例

1, 3-ブタジエンを23.7重量%含有する1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液から脱水塔により

14

水分を除き、得られた溶液に水を40mg(2.2ミリモル)/ℓの割合で添加後、攪拌翼付の混合槽で混合し溶解させた。この溶液を、-3°Cに冷却後、内容積20ℓのリボン型攪拌翼付のステンレス製オートクレーブで外筒に温度調節用のジャケットを備え、-10°CのCaCl<sub>2</sub>水溶液を該ジャケットに循環させたシス-1, 4重合槽に毎時50ℓの割合で供給し、ジエチルアルミニウムモノクロライドを毎時25.3g、1, 5-シクロオクタジエンを毎時60.0g、TPL(ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート)を毎時7.0g、コバルトオクトエートを毎時260mg供給し、重合温度40°C、平均滞留時間24分間にて攪拌混合下に1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合した。このシス-1, 4重合による1時間当りのポリブタジエン生成量は3.22kgであり、このポリブタジエンは、シス-1, 4構造含有率が96%以上であり、 $[\eta]$ が1.8であり、200メツシュの金網を用いた測定したゲル分が0.02%であつた。

シス-1, 4重合槽で得られた重合反応混合液を、シス-1, 4重合槽と同じ型の重合槽(1, 2重合槽)に毎時50ℓの割合で連続的に供給し、トリエチルアルミニウムを毎時27.3g、コバルトオクトエートを毎時842mg、二硫化炭素を毎時840mg供給し、重合温度40°C、平均滞留時間24分間にて1, 2重合した。得られた重合反応混合物を攪拌翼付混合槽に連続的に供給し、これに少量のトリス(ノニルフエニル)ホスファイトついで水を混入して重合を停止した。この混合物を、攪拌翼付の溶剤蒸発槽(スチームストリップパー)に毎時120ℓで供給し、熱水および4kg/cm<sup>2</sup>Gの飽和水蒸気を供給し、混合物を熱水中に分散させ、溶剤を蒸発させた。

蒸発槽からスラリーを抜き出し、水と分散ポリブタジエンの屑(クラム)とを分離した後、クラムを常温で真空乾燥して補強ポリブタジエンゴムを得た。

14時間連続的に重合して、重合時間1時間当たり平均3.62kgの補強ポリブタジエンゴムが得られた。この補強ポリブタジエンゴムは、沸騰n-ヘキサン不溶分が11.1%であり、沸騰n-ヘキサン不溶分は融点が205°Cであり、 $\eta_{sp}/C$ が2.1(dl/g)であり、1, 2-構造含有率が93.1%であり、沸騰n-ヘキサン可溶分はシス-1, 4構造

15

含有率が96.9%であり、 $[\eta]$ が1.8であつた。

重合反応終了後、1, 3-ブタジエンのベンゼン溶液を毎時50ℓの割合で30分間流した後、重合槽内の攪拌翼および内壁に付着しているポリマーをかき落とし、真空乾燥して付着ポリマーを得た。付着ポリマー量は、シス-1, 4重合槽では18g（うちゲル分が3g）であり、1, 2重合槽では99gであつた。

一方、蒸発槽から蒸発した溶剤は冷却凝縮して水相と溶剤相とに分離後、得られた溶剤（回収溶剤という）から、以下のようにして1, 3-ブタジエンとベンゼンとを回収した。

1, 3-ブタジエンを16.1重量%、二硫化炭素を12.5mg/ℓの割合でそれぞれ含有する回収溶剤300ℓを、塩基性陰イオン交換樹脂（ダイヤイオンWA-20）を充填した充填塔（充填高さ70cm、充填塔内径10cm）について強塩基性の陰イオン交換樹脂（ダイヤイオンPA-316）を充填した充填塔（充填高さ30cm、充填塔内径10cm）に15~20℃で毎時50ℓの割合で流通させて二硫化炭素を除去した後、蒸留によつて高沸点物を除き、重合溶剤とし、重合溶剤を再使用した。陰イオン交換樹脂の再生は、通常のHCl洗浄およびNaOH洗浄により行なつた。前記処理により、回収溶剤中の二硫化炭素は98%以上が除去され、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンとベンゼンとが回収された。

一方、1, 3-ブタジエンを16.1重量%、二硫

16

化炭素を12.5mg/ℓの割合でそれぞれ含有する回収溶剤300ℓに、ヘキサンメチレンジアミン65gを加え、室温（約20℃）で50分間溶液を攪拌混合した。その後水酸化ナトリウムの1%水溶液90ℓを加えて強く攪拌混合した後、静置し、水相を分離除去した。溶剤部に90ℓの水を加えて攪拌混合後、静置し、水相を分離除去する操作を2回行なつて水洗浄した。溶剤部から蒸留によつて高沸点物を除き、重合溶剤として再使用した。

前記処理により、回収溶剤中の二硫化炭素は95%以上が除去され、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンとベンゼンとが回収された。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の方法を実施するさいに不活性有機溶媒としてベンゼンのような1, 3-ブタジエンの沸点よりも高い沸点を有する不活性有機溶媒を用いた一態様を示すフローシートの概略図である。

1；フレツシュ1, 3-ブタジエンタンク、2；精製された回収溶剤タンク、3, 4；混合機、5；シス-1, 4重合反応槽、6；1, 2重合反応槽、7；補強ポリブタジエンゴム分離装置、8；補強ポリブタジエンゴム、9；二硫化炭素の吸着分離処理あるいは二硫化炭素付加物分離処理の処理器、10；二硫化炭素、11；蒸留装置、12；高沸点物、20~38；導管、40；重合停止槽。

第1図

